

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP 2004/011017

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

27. 7. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 3 1 日
Date of Application:

REC'D 12 AUG 2004

WIPO PCT

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 8 3 6 9 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 2 8 3 6 9 4]

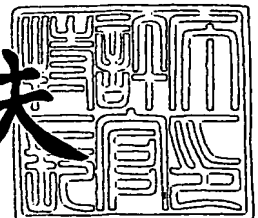
出 願 人 昭和電工株式会社
Applicant(s):

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2 0 0 4 年 6 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 4 8 4 3 9

【書類名】 特許願
【整理番号】 P03466-010
【提出日】 平成15年 7月31日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地 1 1 1 昭和電工株式会
社 東長原事業所内
 【氏名】 森 中 克 利
【発明者】
 【住所又は居所】 福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地 1 1 1 昭和電工株式会
社 東長原事業所内
 【氏名】 石 川 俊 明
【発明者】
 【住所又は居所】 福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地 1 1 1 昭和電工株式会
社 東長原事業所内
 【氏名】 星 和 義
【特許出願人】
 【識別番号】 000002004
 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100081994
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103218
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 牧 村 浩 次
【選任した代理人】
 【識別番号】 100107043
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高 畑 ちより
【選任した代理人】
 【識別番号】 100110917
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴 木 亨
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 014535
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9815946

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

溶存させた酸性ガス（但し、塩化水素を除く）を含むことを特徴とする（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネート。

【請求項 2】

（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネート中へ強制的に溶存させた酸性ガス（但し、塩化水素を除く）を含み、該（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを安定化させるために十分な量の酸性ガスが溶存していることを特徴とする（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネート。

【請求項 3】

（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに対して 20 ppm 以上の酸性ガスが溶存していることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネート。

【請求項 4】

加水分解性塩素の含有量が（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに対して 30 ppm 以下であることを特徴とする請求項 3 に記載の（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネート。

【請求項 5】

（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートがホスゲンを用いて製造されたことを特徴とする請求項 4 に記載の（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネート。

【請求項 6】

酸性ガスが二酸化炭素であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネート。

【請求項 7】

（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートが（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネートであることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネート。

【請求項 8】

（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに、酸性ガス（但し、塩化水素を除く）を強制的に溶存させることを特徴とする（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの安定化方法。

【請求項 9】

（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートが、加水分解性塩素を精製により低減した高純度（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートであることを特徴とする請求項 8 に記載の（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの安定化方法。

【請求項 10】

（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートがホスゲンを用いて製造されたことを特徴とする請求項 9 に記載の（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの安定化方法。

【請求項 11】

酸性ガスが二酸化炭素であることを特徴とする請求項 8～10 のいずれかに記載の（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの安定化方法。

【請求項 12】

（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートが（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネートであることを特徴とする請求項 8～11 のいずれかに記載の（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの安定化方法。

【請求項 13】

（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに、酸性ガス（但し、塩化水素を除く）を強制的に溶存させて、安定化された（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを得ることを特徴とする安定化（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネー

トの製造方法。

【請求項 14】

(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートが、加水分解性塩素を精製により低減した高純度 (メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートであることを特徴とする請求項 13 に記載の (メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【請求項 15】

(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートがホスゲンを用いて製造されたことを特徴とする請求項 14 に記載の (メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【請求項 16】

酸性ガスが二酸化炭素であることを特徴とする請求項 13～15 のいずれかに記載の (メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【請求項 17】

(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートが (メタ) アクリロイルオキシエチルイソシアネートであることを特徴とする請求項 13～16 のいずれかに記載の (メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】安定化された(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートおよびその安定化方法ならびに製造方法

【技術分野】**【0001】**

本発明は、安定化された(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートおよびその安定化方法ならびに製造方法に関し、さらに詳しくは、加水分解性塩素の含有量が少なく且つ保存安定性が良好な(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートおよび、例えばホスゲンを用いて製造した後、精製によって加水分解性塩素の含有量を低減した(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを安定化する方法ならびに安定化(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法に関する。

【0002】

なお、本明細書において、「(メタ)アクリロイル」はアクリロイルまたはメタクリロイルを意味する。また、「(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネート」は、化合物を意味するものとして特に断りがある場合を除き、微量の酸性ガスと加水分解性塩素とを含み得る、実質的に(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートからなる組成物を意味する。

【背景技術】**【0003】**

メタクリロイルオキシエチルイソシアネートに代表される(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートは、水酸基、1級もしくは2級アミノ基などの置換基を有する化合物のような活性水素をもつ化合物との反応性が高いイソシアネート基と、ビニル重合が可能な炭素-炭素二重結合とを一つの分子中に有する工業上きわめて有用な化合物で、塗料・コーティング材、接着剤、ホトレジスト、歯科材料、磁性記録材料などの多くの用途に使用されている。

【0004】

この化合物は、例えば特許文献1、2に記載されているように、ホスゲンなどを用いて製造され、一般に「加水分解性塩素」と呼ばれる不純物をその中に含んでいる。

【0005】

加水分解性塩素を含有する(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを使用してウレタンアクリレートなどを製造すると、加水分解性塩素が触媒毒となる上、製品中に混入する塩素化合物によって、耐候性、耐食性に悪影響が出てくる。特に電子機器部品用ホトレジスト材料に使用する場合には加水分解性塩素の存在は致命的ともなりかねない。

【0006】

従来、イソシアネート化合物中の加水分解性塩素を低減する様々な方法が提案されている。例えば、特許文献3には、加水分解性塩素を含有する(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに、アミン類および/またはイミダゾール類とエポキシ基を含む化合物とを添加して加熱した後、蒸留することにより加水分解性塩素の非常に少ない(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートが得られることが記載されている。

【0007】

ところが、本発明者らの検討において、上記のような方法により得られた(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートは保存安定性が低く、不溶分が生成して濁ってしまい、後の使用に耐えられないものになってしまうことが確認された。このため、本発明者はこの(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの保存安定性を向上させるための検討を行った。

【0008】

イソシアネート化合物の安定性を向上させる方法として、特許文献4には、非ホスゲン法によって製造されたポリイソシアネートが、経時でイソシアネート基が反応してオリゴマーを生成するため不安定であること、および二酸化炭素を含有させることにより該ポリ

イソシアネートが安定化されることが記載されている。しかし、ホスゲン法により得られるイソシアネート、特に（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに関しては一切検討されていない。

【0009】

また、特許文献5にはホスゲン法により得られたジイソシアネートが二酸化炭素または二酸化硫黄により安定化されることが記載されているが、その実施例では、加水分解性塩素が60ppm以上と比較的多量の加水分解性塩素を含有するイソシアネート類についてのみ試験が行われている。

【特許文献1】 米国特許第2, 821, 544号明細書

【特許文献2】 特開昭54-5921号公報

【特許文献3】 特開平11-228523号公報

【特許文献4】 特開平7-149705号公報

【特許文献5】 米国特許3, 247, 236号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

ホスゲンを使用して（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを製造し、これを精製して加水分解性塩素を低減した場合に、得られた（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートが不安定になり白濁が生じるという現象はこれまで報告されておらず、その安定性を向上するための手段も知られていない。

【0011】

本発明は、上述した従来技術に伴う問題点を解決するために為されたものであり、その目的は、安定化された（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートおよびその安定化方法ならびに製造方法、特に、加水分解性塩素の含有量が少なく且つ保存安定性が良好な（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートおよび、例えばホスゲンを用いて製造した後、精製によって加水分解性塩素の含有量を低減した（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを安定化する方法ならびに安定化（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の概要は以下の通りである。

【0013】

[1] 溶存させた酸性ガス（但し、塩化水素を除く）を含むことを特徴とする（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネート。

【0014】

[2] （メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネート中へ強制的に溶存させた酸性ガス（但し、塩化水素を除く）を含み、該（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを安定化させるために十分な量の酸性ガスが溶存していることを特徴とする（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネート。

【0015】

[3] （メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに対して20ppm以上の酸性ガスが溶存していることを特徴とする[1]または[2]に記載の（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネート。

【0016】

[4] 加水分解性塩素の含有量が（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに対して30ppm以下であることを特徴とする[3]に記載の（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネート。

【0017】

[5] （メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートがホスゲンを用いて製造されたことを特徴とする[4]に記載の（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネート。

【0018】

[6]酸性ガスが二酸化炭素であることを特徴とする[1]～[5]のいずれかに記載の(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネート。

【0019】

[7](メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートが(メタ) アクリロイルオキシエチルイソシアネートであることを特徴とする[1]～[6]のいずれかに記載の(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネート。

【0020】

[8](メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに、酸性ガス(但し、塩化水素を除く)を強制的に溶存させることを特徴とする(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの安定化方法。

【0021】

[9](メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートが、加水分解性塩素を精製により低減した高純度(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートであることを特徴とする[8]に記載の(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの安定化方法。

【0022】

[10](メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートがホスゲンを用いて製造されたことを特徴とする[9]に記載の(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの安定化方法。

【0023】

[11]酸性ガスが二酸化炭素であることを特徴とする[8]～[10]のいずれかに記載の(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの安定化方法。

【0024】

[12](メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートが(メタ) アクリロイルオキシエチルイソシアネートであることを特徴とする[8]～[11]のいずれかに記載の(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの安定化方法。

【0025】

[13](メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに、酸性ガス(但し、塩化水素を除く)を強制的に溶存させて、安定化された(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを得ることを特徴とする安定化(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【0026】

[14](メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートが、加水分解性塩素を精製により低減した高純度(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートであることを特徴とする[13]に記載の(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【0027】

[15](メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートがホスゲンを用いて製造されたことを特徴とする[14]に記載の(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【0028】

[16]酸性ガスが二酸化炭素であることを特徴とする[13]～[15]のいずれかに記載の(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【0029】

[17](メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートが(メタ) アクリロイルオキシエチルイソシアネートであることを特徴とする[13]～[16]のいずれかに記載の(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【発明の効果】**【0030】**

本発明によれば、安定な（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネート、特に、加水分解性塩素の含有量が少なく且つ保存安定性に優れた（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートが提供される。

【0031】

本発明の安定化方法によれば、（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを安定化させることが可能であり、特に、加水分解性塩素を精製により低減した（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを十分に安定化させることが可能である。

【0032】

本発明の製造方法によれば、安定な（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネート、特に、加水分解性塩素の含有量が少なく且つ保存安定性に優れた（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートが提供される。

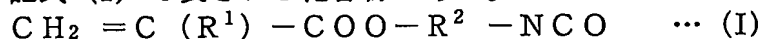
【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

以下、本発明を具体的に説明する。

【0034】

本発明において使用される（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートは、下記式（I）で表される化合物である。



式（I）において、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^2 はアルキレン基を示す。 R^2 は、好ましくは炭素数2～6のアルキレン基である。

【0035】

本発明では、特に好ましくは、 R^2 がエチレン基である（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、中でもメタクリロイルオキシエチルイソシアネートが使用される。（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネートは、式（I）で表される化合物の中でも、反応性がよく、入手が容易であり、取り扱いも容易である。

【0036】

本発明者らは、（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを特に電子材料用途などとして使用するために、加水分解性塩素を低減することを検討してきた。特にホスゲンを用いてイソシアネートとする場合には、加水分解性塩素が必ず含まれることになり、これを低減することは容易ではない。

【0037】

この加水分解性塩素を低減するために、本発明者らは主にエポキシ化合物で処理して蒸留する方法と、エポキシ化合物とアミン類で処理して蒸留する方法を検討していたが、このような方法によって精製を進めてゆき、加水分解性塩素が30 ppm以下、特に10 ppm以下となると、（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの安定性が急速に低下し、1日程度で白濁が生ずることが確認された。

【0038】

そこで、この不安定化した（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを安定化させる方法を検討したところ、二酸化炭素などの酸性ガスを、強制的に吹き込むなどして（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに溶存させることにより著しく保存安定性が向上することが見出された。

【0039】

酸性ガスとしては、例えば、二酸化炭素、二酸化硫黄および一酸化窒素が挙げられるが、ガスの安全性などの点から二酸化炭素が特に好ましい。但し、本明細書において、塩化水素は酸性ガスから除外される。（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートのうちのメタクリロイルオキシエチルイソシアネートでは、塩化水素が存在するとイソシアネートの反応性が変化するという現象があるが、二酸化炭素の場合には、反応性に変化はほとんど見られなかった。また、二重結合の反応性（安定性）への影響もほとんどなく、むしろ、多少安定性が増加する。

【0040】

二酸化炭素などの酸性ガスの溶存量は、これらが自然に溶け込む量では不十分であり、例えば、(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに管などを用いてガスを吹き込むか、あるいは、二酸化炭素の場合はドライアイスを追加するなどしてガスを強制的に溶解させる必要がある。

【0041】

十分な保存安定性を得る観点からは、(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに対して20ppm以上の濃度で酸性ガスを溶存させることが必要である。酸性ガス濃度の上限は、飽和量(場合により多少過飽和)までであり、二酸化炭素の場合は250ppm程度である。

【0042】

(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネート中における酸性ガスの溶存量の制御は、例えば、吹き込み量を制御することによって、あるいは、十分に酸性ガスを吹き込んだ後に減圧して脱気することによって行われる。

【0043】

なお、上述したような精製工程で蒸留をする場合、通常は真空下で行われることが多いが、蒸留時に二酸化炭素を系内に供給してもよい。

【0044】

本明細書において、二酸化炭素の溶存濃度(ppm:質量/質量の値)は、ガスクロマトグラフィー質量分析計を用いて測定した。概略は以下の通りである。

(1) 検量線の作成

- ・トルエンなどの有機溶媒に二酸化炭素を吹き込み、二酸化炭素の溶存濃度を変えた試料を2点以上作成する。これらの各試料について、全有機炭素分析計などの別手段によって二酸化炭素の溶存濃度を測定する。

- ・上記の各試料について、ガスクロマトグラフィー質量分析計で測定を行い、得られた二酸化炭素の面積値と、上記の別手段により測定された二酸化炭素の溶存濃度から検量線を作成する。

(2) 試料の測定

- ・試料をガスクロマトグラフィー質量分析計で測定し、得られた二酸化炭素の面積値と、上記の検量線から二酸化炭素の溶存濃度を算出する。

【0045】

本発明の方法で使用される(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートは、例えば、ホスゲンを用いて製造した後、精製によって加水分解性塩素の含有量を低減したものであり、精製方法としては、例えば、加水分解性塩素を含有する(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートにエポキシ基を含む化合物を添加して処理する方法か、あるいは、エポキシ基を含む化合物とアミン類および/またはイミダゾール類とを添加して処理した後、蒸留する方法が挙げられる。これらの精製方法の詳細は従来技術として知られており、例えば、特開平9-323968号公報、特開平11-228523号公報に記載されている。

【0046】

このようにして得られた、加水分解性塩素が低減された(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートは、特に、加水分解性塩素の含有量が30ppm以下となると、経時的に白濁を生じるなど不安定化の現象を示し、さらに、10ppm以下となると急速に不安定化する。

【0047】

しかしながら、上述したように、この不安定な(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに、20ppm以上の濃度で酸性ガスを強制的に溶存させることによって、白濁が防止され、十分な保存安定性が付与される。このようにして得られた(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートは、加水分解性塩素の含有量が少なく、さらに十分な保存安定性を有するため、特に、電子材料用途に好適に使用することができる。

【0048】

本明細書において、加水分解性塩素の量とは、JIS K 1556（トリレンジイソシアネート試験方法）の5.7に記載されている分析法、またはそれと原理的に同等な分析法で求められる塩素の値を意味する。

【0049】

後述する実施例では、容量100mlの三角フラスコにメチルアルコール35ml、水15mlおよび試料5gをとり、還流冷却器を取り付けて、30分間加熱還流させた後、室温まで冷却し、N/100硝酸銀溶液を用いて電位差滴定を行うことにより加水分解性塩素の含有量を分析した。

【0050】

このような方法によって定量される、加水分解性塩素を有する（加水分解性塩素が結合された）塩素化合物は、ある特定の化合物ではなく、複数種の塩素化合物であると推定され、複数種の塩素化合物からなる混合物の塩素が定量されると考えられる。具体的には、イソシアネートアルキル（メタ）アクリレート（ $R-NCO$ と表した場合、 $R-NH-COCl$ 、 $R-NCI_2$ 、 $R-N=C(CI)-R'$ ・ HCl （ R' はビニル基またはイソプロペニル基を示す）などの化合物が考えられるが、詳細は不明である。なお、塩化水素を強制的に溶存させた場合においても（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートは安定化すると考えられるが、この場合は加水分解塩素が増加することになる。

【実施例】

以下、本発明を、実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0051】

なお、以下の実施例および比較例では、容量100mlの三角フラスコにメチルアルコール35ml、水15mlおよび試料5gをとり、還流冷却器を取り付けて、30分間加熱還流させた後、室温まで冷却し、N/100硝酸銀溶液を用いて電位差滴定を行うことにより加水分解性塩素の含有量を得た。

【0052】

また、（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート中における二酸化炭素の溶存濃度は、以下のようにして得た。

（1）検量線の作成

トルエンをアスピレーターにより脱気した後、以下の方法で二酸化炭素の濃度が異なる標準液A、B、Cを作成した。

A：窒素を40分間吹き込んだ

B：二酸化炭素を90秒吹き込んだ

C：二酸化炭素を20分吹き込んだ。

【0053】

上記標準液A、B、Cの各10mLを、分液ロート中で精製水10mLと振とうし、二酸化炭素を抽出した。水層の無機炭素量を全有機炭素分析計（以下、TOC計という）で測定し、二酸化炭素溶存量に換算して標準液中の二酸化炭素溶存濃度を算出し、標準液の濃度とした。

【0054】

一方、上記標準液A、B、Cをそれぞれガスクロマトグラフィー質量分析計（以下、GC-MS計という）に1 μ L注入し、二酸化炭素のピークにおける $m/z=44$ の面積値を得た。

【0055】

TOC計による二酸化炭素溶存濃度とGC/MS計による面積値から検量線を作成した。

（2）試料の測定

測定する試料1 μ LをGC/MS計に注入し、得られた二酸化炭素のピークにおける $m/z=44$ の面積値と、（1）で作成した検量線とから試料中の二酸化炭素の量を算出し、試料中の二酸化炭素濃度を求めた。

【実施例 1】

【0056】

温度計、攪拌機および加熱浴を備えた容量 2000 ml のガラス製反応器に、加水分解性塩素の含有量が 130 ppm のメタクリロイルオキシエチルイソシアネート（沸点 211℃）1400 g、オキシラン酸素の含有量が 6% のエポキシ化油脂系可塑剤（分子量：約 500、ヨウ素価：6）224 g、2, 6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノール 9.8 g、フェノチアジン 70 g および 2-エチル-4-メチルイミダゾール 3.78 g を仕込み、120℃ で 2 時間攪拌した。次いで、フェノチアジン 91 g を添加し、約 0.7 kPa で蒸留を行った。初留分を仕込み量の約 10% 採った後、受器を切り替えて、精製メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 900 g を得た。この精製物における加水分解性塩素の含有量は 8 ppm であった。

【0057】

得られたメタクリロイルオキシエチルイソシアネートに、二酸化炭素ガスを、ガラス管を通して約三分間吹き込んだ。次いで、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート中に含有されている二酸化炭素の濃度を測定したところ 243 ppm であった。その後、冷暗所に保存したところ、1ヶ月以上にわたり特に変化は見られず、安定したメタクリロイルオキシエチルイソシアネートが得られた。

【実施例 2】

【0058】

温度計、攪拌機および加熱浴を備えた容量 1000 ml のガラス製反応器に、加水分解性塩素の含有量が 110 ppm のメタクリロイルオキシエチルイソシアネート（沸点 211℃）500 g、オキシラン酸素の含有量が 6% のエポキシ化油脂系可塑剤（分子量：約 500、ヨウ素価：6）80 g、2, 6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノール 3.5 g、フェノチアジン 25 g および 2-エチル-4-メチルイミダゾール 1.35 g を仕込み、120℃ で 2 時間攪拌した。次いで、フェノチアジン 32.5 g を添加し、約 0.7 kPa で蒸留を行った。初留分を仕込み量の約 10% 採った後、受器を切り替えて、精製メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 300 g を得た。この精製物における加水分解性塩素の含有量は 7 ppm であった。

【0059】

得られたメタクリロイルオキシエチルイソシアネートに、二酸化炭素ガスを、ガラス管を通して約三分間吹き込んだ。次いで、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート中に含有されている二酸化炭素の濃度を測定したところ 210 ppm であった。その後、冷暗所に保存したところ、1ヶ月以上にわたり特に変化は見られず、安定したメタクリロイルオキシエチルイソシアネートが得られた。

【実施例 3】

【0060】

温度計、攪拌機および加熱浴を備えた容量 200 ml のガラス製反応器に、加水分解性塩素の含有量が 150 ppm のメタクリロイルオキシエチルイソシアネート（沸点 211℃）50 g、オキシラン酸素の含有量が 6% のエポキシ化油脂系可塑剤（分子量：約 500、ヨウ素価：6）8 g、2, 6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノール 0.35 g、フェノチアジン 0.1 g を仕込み、150℃ で 2 時間攪拌した。次いで、約 0.7 kPa で蒸留を行った。初留分を仕込み量の約 20% 採った後、受器を切り替えて、精製メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 20 g を得た。この精製物における加水分解性塩素の含有量は 25 ppm であった。

【0061】

得られたメタクリロイルオキシエチルイソシアネートに、二酸化炭素ガスを、ガラス管を通して約三分間吹き込んだ後、真空ポンプで減圧して、1 分間脱ガスした。次いで、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート中に含有されている二酸化炭素の濃度を測定したところ 30 ppm であった。その後、冷暗所に保存したところ、1ヶ月以上にわたり特に変化は見られず、安定したメタクリロイルオキシエチルイソシアネートが得られた。

【実施例 4】

【0062】

実施例 2 で得られた、加水分解性塩素が 7 p p m のメタクリロイルオキシエチルイソシアネートに、二酸化炭素ガスを、ガラス管を通して約三分間吹き込んだ後、真空ポンプで 2 分間減圧し、脱気した。次いで、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート中に含有されている二酸化炭素の濃度を測定したところ 25 p p m であった。その後、冷暗所に保存したところ、1 ヶ月以上にわたり特に変化は見られず、安定したメタクリロイルオキシエチルイソシアネートが得られた。

[比較例 1]

実施例 1 において、得られた精製メタクリロイルオキシエチルイソシアネートに二酸化炭素ガスを吹き込まなかった。このメタクリロイルオキシエチルイソシアネート中に含有されている二酸化炭素の濃度を測定したところ 13 p p m であった。その後、冷暗所に保存したところ、翌日には白濁していた。

[比較例 2]

実施例 2 において、得られた精製メタクリロイルオキシエチルイソシアネートに二酸化炭素ガスを吹き込まなかった。このメタクリロイルオキシエチルイソシアネート中に含有されている二酸化炭素の濃度を測定したところ 10 p p m であった。その後、冷暗所に保存したところ、翌日には白濁していた。

[比較例 3]

実施例 3 において、得られた精製メタクリロイルオキシエチルイソシアネートに二酸化炭素ガスを吹き込まなかった。このメタクリロイルオキシエチルイソシアネート中に含有されている二酸化炭素の濃度を測定したところ 8 p p m であった。その後、冷暗所に保存したところ、3 日後には白濁していた。

[比較例 4]

実施例 2 において、得られた精製メタクリロイルオキシエチルイソシアネートに、二酸化炭素ガスを、ガラス管を通して約三分間吹き込んだ後、窒素ガスを 10 分間吹き込んで脱気した。このメタクリロイルオキシエチルイソシアネート中に含有されている二酸化炭素の濃度を測定したところ 15 p p m であった。その後、冷暗所に保存したところ、翌日には白濁していた。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 安定化された（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートおよびその安定化方法ならびに製造方法、特に、加水分解性塩素の含有量が少なく且つ保存安定性が良好な（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートおよび、例えばホスゲンを用いて製造した後、精製によって加水分解性塩素の含有量を低減した（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを安定化する方法ならびに安定化（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法を提供する。

【解決手段】 （メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネート、特に、精製によって加水分解性塩素の含有量を低減した（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに、二酸化炭素などの酸性ガスを強制的に溶存させることによって保存安定性が向上した。

【選択図】 なし

特願 2003-283694

出願人履歴情報

識別番号

[000002004]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都港区芝大門1丁目13番9号

氏名

昭和電工株式会社